

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-144144

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月16日

C 03 C 11/00

6674-4G

C 03 B 19/08

7344-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 無機ガラス発泡体の製造法

⑯ 特 願 昭61-291418

⑰ 出 願 昭61(1986)12月9日

⑱ 発 明 者 土 井 雄 一 茨城県猿島郡境町大字染谷106 旭化成工業株式会社内
⑲ 発 明 者 佐 藤 裕 喜 茨城県猿島郡境町大字染谷106 旭化成工業株式会社内
⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 細 書

1. 発明の名称

無機ガラス発泡体の製造法

2. 特許請求の範囲

平均粒径20μ以下の天然ガラス質鉱物100重量部に対し、水酸化ナトリウムを固型分換算で15~25重量部、金属鉄粉及び/または鉄化合物0.3~5.0重量部、発泡剤0.1~5重量部、水分20重量部以上を添加・混合したのち、該混合物を200℃以下で乾燥し、ついで、加熱発泡させることを特徴とする無機ガラス発泡体の製造法

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、建築用、プラント用の不燃の断熱材として好適な無機ガラス発泡体の製造方法に関するものである。

(従来技術)

天然ガラスを原料としてガラス発泡体を製造する方法として次の(a)、(b)2つの方法が知られている。

a) 天然ガラスの黒曜石やシラスをそのまま加熱しガラス中に微量含まれる水分により発泡し、発泡した粒を加圧により融着させる方法(特公昭18-1942号公報、特開昭49-52807号公報、実開昭53-50759号公報等)。

b) 天然ガラスそのままの発泡では、高温を必要とするためこれにアルカリ成分を添加し変成した後、加熱発泡させる方法(特開昭60-36352号公報、特開昭60-77145号公報)。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら前記従来技術には、それぞれ次のような問題点がある。即ち、a)の方法は、天然ガラスを粗粉砕するのみで発泡出来るという利点はあるものの、発泡は通常900℃以上の高温で行なわねばならない上に発泡・融着して得られた発泡体は、水分の急激な発泡により気泡が連通化し独立気泡性が低く吸水率が大きなものとなってしまう。それに比較してb)の方法は、アルカリ成分を加える事により800℃以下の低温で発泡させる事が出来る様になり、しかも気泡が連

通化しにくく吸水率の小さな発泡体が得られるという利点があるが、アルカリ成分を加えている為、に得られた発泡体が、水に侵され易く長期に使用した場合吸水率が増加し問題となる。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、前記 a), b) の従来技術の問題点を解決し、吸水性が小さく、かつ耐水性の大きい無機ガラス発泡体を低温で製造する技術に関するものである。

すなわち、本発明は、平均粒径 20μ 以下の天然ガラス質鉱物 100 重量部に対し、水酸化ナトリウムを固型分換算で 15～25 重量部、金属鉄粉及び/または鉄化合物 0.3～5.0 重量部、発泡剤 0.1～5 重量部および水 20 重量部以上を加えて混合したのち、該混合物を 200°C 以下で乾燥し、ついで、加熱発泡させることを特徴とする無機ガラス発泡体の製造法である。

本発明の製造方法を用いる事により、吸水性が小さく、かつ耐水性の大きい無機ガラス発泡体を 900°C 以下の低温でも製造可能となつた。

リウムの使用量が 15 重量部より少ないと、発泡温度が高くなるばかりでなく、気泡が連通化して吸水率が大きくなつてしまう。また使用量が、25 重量部より多いと発泡温度は、低下するもののアルカリ溶出量が大きくなり、耐水性が悪くなり長期にわたり使用すれば吸水率が大きくなつてしまう。

本発明に用いる金属鉄粉とは、粒径 1μ 以下の金属鉄粉及びステンレス等の鉄合金の粉末をいい、金属鉄及び鉄合金の切削・研磨により生成する鉄屑等も使用可能である。また表面など一部が酸化されていてもかまわない。また天然ガラス質鉱物を振動ミルやボールミル等を用いて粉砕する際に粉砕装置壁や粉砕用鉄ボール等の粉砕メディアが磨耗して天然ガラス粉末内に混入した鉄粉やステンレス粉でもよい。また、鉄化合物としては、鉄の酸化物、硫化物、水酸化物、ヘロゲン化物、硫酸塩、硝酸塩等やこれらの混合物及びこれら化合物を主成分とする鉱物類が使用出来る。例えば、酸化鉄 (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) や磁鉄鉱、赤鉄鉱、砂鉄

本発明に用いる天然ガラス質鉱物とは、天然に産出する火山ガラス質鉱物の事で、例えば黒曜石、真珠岩、松脂岩、シラス及び抗火石等があげられる。また、天然ガラス質鉱物は、平均粒径が 20μ 以下である事が必要であり、好ましくは $5\sim 15\mu$ である。ここで言う平均粒径とは、水を分散媒体として使用して沈降法で光透過測定方式で求めたメディアン径の事である。平均粒径が、 20μ より大きいと、アルカリとの反応が進まず、比重が 0.25 以下の発泡体は得られず、また気泡は不均一かつ粗大となり断熱材として使用可能なものが得られない。

本発明に用いる水酸化ナトリウムとは、粒状、フレーク状等の固型の水酸ナトリウムや、種々の濃度の水溶液状態の水酸化ナトリウム等が使用可能である。また、該水酸化ナトリウムは、天然ガラス質鉱物 100 重量部に対し、固型分換算で 15～25 重量部添加する事が必要である。水酸化ナトリウムは、天然ガラス質鉱物と反応し、水溶化し発泡温度を下げる作用がある。水酸化ナト

等があげられる。金属鉄粉と鉄化合物は、同時に使用してもかまわない。

本発明に用いる金属鉄粉及び/または鉄化合物は、天然ガラス質鉱物 100 重量部に対し、0.3～5 重量部加える事が必要である。金属鉄粉及び/または鉄化合物を添加する事により発泡体の比重を低下させる事が出来る。また発泡体のアルカリ溶出量を低下し耐水性も向上させる事が出来る。金属鉄粉及び/または鉄化合物を 5 重量部以上加えると発泡体の気泡が連通化し独立性がなくなり吸水率が大きいものとなる。また 0.3 重量部以下であると前記の効果の発現がみられない。

本発明に用いる発泡剤とは、 900°C 以下で分解してガスを発生する物質のことで、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト等の金属炭酸塩；硝酸カリ等の硝酸塩；カーボン； SiC 等が使用できる。また、発泡剤は天然ガラス質鉱物 100 重量部に対し 0.1～5 重量部加える必要がある。発泡剤としては、炭酸塩、硝酸塩、カーボンや炭化珪素等高温で気体を発生する物質

を用いる。発泡剤が0.1重量部以下では比重を低下させる効果はみられず、5重量部以上では、気泡が大きくなり連通化して吸水率が大きくなる。また発泡剤として炭酸塩を5重量部以上使用した場合には、天然ガラス質鉱物と高温下で反応して発泡後の比重が高くなってしまう。

本発明は、前記、天然ガラス質鉱物100重量部に、水酸化ナトリウム（固形分として）15～25重量部、金属鉄粉及び／または鉄化合物0.3～5重量部、発泡剤0.1～5重量部及び水を天然ガラス質鉱物100重量部に対して20重量部以上、好ましくは30～50重量部を加えて混合する。水の添加量が20重量部以下では均一に混合することができなくなり発泡むらが生ずる。また、これらは、例えば天然ガラス質鉱物、金属鉄粉及び／または鉄化合物及び発泡剤を混合したのち、別途水酸化ナトリウムを水に溶解した水酸化ナトリウム水溶液を加えて混合する方法等によつてもよく、要は乾燥前に各成分が均一に混合されておれば何れの方法によつてもよい。このようにして

混合された混合物はペースト状あるいはスラリー状となる。混合に使用される機械装置としては、種々の混合機、混練機、例えばモルタルミキサー、ニーダー、攪拌式混合機等が使用できる。

混合によりペースト状あるいはスラリー状となつた混合物は、200℃以下、好ましくは60～160℃で乾燥する。乾燥温度が200℃以上では、加熱発泡時に比重が低下しない。乾燥温度200℃以下で乾燥した場合、水酸化ナトリウムと天然ガラス質鉱物との反応により結晶が生成する。ついで、該乾燥した混合物は、好ましくは、粉碎機等により3mm以下に粉碎して型枠に投入するか、またはそのまま適当な結合剤を使つて予備成形したのち型枠に投入し、該型枠内で通常700～800℃の温度で加熱発泡焼成させる。

本発明の製造方法によつて製造した無機ガラス発泡体は、比重が0.10～0.25でかつ独立気泡率が大きく吸水性が小さい。しかも耐水性が従来のものに比較して秀れたものである。

（発明の効果）

本発明の無機ガラス発泡体の製造方法によれば低密度でかつ吸水量が小さい無機ガラス発泡体を低温で製造する事ができる。さらにこの発泡体は、アルカリ溶出量が小さく耐水性が良いという効果も有するものである。

（実施例）

以下本発明を実施例により詳細に説明する。なお、本発明でいう平均粒径、嵩密度、減圧吸水率、アルカリ溶出量は、下記方法により測定したものである。

a) 平均粒径

0.2wt%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を分散媒体として使用した自然及び遠心沈降法で光透過測定方式で求めたメディアン径の事である。

b) 嵩密度

発泡体を一辺約5cmの立方体形状に切り出しその重量(g)と寸法(縦、横、高さ)を測定し、次式により算出する。

$$\text{嵩密度} = \frac{\text{立方体の重量 (g)}}{\text{縦 (cm)} \times \text{横 (cm)} \times \text{高さ (cm)}}$$

c) 減圧吸水率

嵩密度測定と同様に一辺約5cmの立方体の試料の重量と寸法を測定後、760mmHgの減圧下で60分間脱気した後、同減圧下で60分間浸水し吸水させる。その後試料を取り出し表面付着水をふき取つた後重量を測定し、次式により算出する。

試料中の空間容積 (cc)

$$= [\text{縦 (cm)} \times \text{横 (cm)} \times \text{高さ (cm)}] - \frac{\text{試料の吸水前重量 (g)}}{\text{試料の真密度 (g/cc)}}$$

減圧吸水率 (vol%)

$$= \frac{[\text{吸水後重量 (g)} - \text{吸水前重量 (g)}]}{\text{試料中の空間容積 (cc)}} \times \frac{1}{\text{水の密度 (g/cc)}} \times 100$$

d) アルカリ溶出量

日本工業規格の化学分析用ガラス器具の試験方法 (JIS R 3502) のアルカリ溶出試験の方法により測定を行つた。

実施例 1

和田峠産の黒曜石を粉碎して平均粒度 8 μ とし

た。この黒曜石粉末100重量部に対し、炭酸カルシウム粉末1.5重量部及び酸化第二鉄粉1.0重量部を加えて混合した。混合した粉末に、フレーク状水酸化ナトリウム20重量部を水道水35重量部に溶解して製造した水酸化ナトリウム溶液を加えて20分間混練した。混練後のペースト状の原料混合物をステンレス製のバットへ入れ130℃で12時間乾燥を行つた。乾燥後の原料混合物をハンマーミルで2mmのフルイを全通する様に粉碎した。この粉碎粒をステンレス製の型枠中へ入れて、730℃迄加熱し発泡後、徐冷して発泡体を取り出した。この発泡体の嵩密度は、 0.196g/cm^3 、減圧吸水率は、5.8 vol%、アルカリ溶出量は 6.1mg/cm^3 であつた。

実施例2～13及び比較例1～8

天然ガラス質鉱物、発泡剤、金属鉄粉及び/または鉄化合物、水酸化ナトリウムの種類及び使用量を表-1に示すように代える以外は、実施例1と全く同様に行つた。その結果を表-1に示す。

実施例14
に行い発泡体を得た。発泡体の嵩密度は、 0.190g/cm^3 、減圧吸水率は6.2 vol%、アルカリ溶出量は、 6.7mg/cm^3 であつた。

比較例9

ペースト状の原料混合物の乾燥を250℃で12時間行つた点を除き実施例1と全く同様に行つた。発泡体の嵩密度は、 0.283g/cm^3 、減圧吸水率7.2 vol%、アルカリ溶出量は、 6.2mg/cm^3 であつた。

以下余白

実施例1と同様に製造した原料混合物ペースト20重量部と実施例1と同様にして乾燥粉碎した粉碎粒100重量部とを混合して $400\times 700\times 30\text{mm}$ の型枠(鋼製)に入れ押し固めた後、130℃、90分乾燥して脱型した。

この様に製造した予備成形体をガス炉中で730℃で加熱発泡した後、徐冷して取り出した。得られた発泡体の嵩密度は、 0.193g/cm^3 、減圧吸水率は6.0 vol%、アルカリ溶出量は、 6.2mg/cm^3 であつた。

実施例15

和田峠産の黒曜石を鉄ボールを粉碎メディアとして使用して振動ミルで粉碎し、平均粒径 7.5μ とした。粉碎前の黒曜石と粉碎後の黒曜石を蛍光X線分析により分析したところ鉄の含有量を Fe_2O_3 換算してそれぞれ、0.72重量%、1.5重量%であつた。粉碎中に鉄ボールが摩耗して鉄粉の状態で黒曜石粉の中に均一に混合している事が、光学顕微鏡でも確認できた。この黒曜石粉を用いて酸化第一鉄粉を加えない点を除き実施例1と全く同様

表 - 1

	天然ガラス質鉱物			発泡剤		水酸化ナトリウム		金属鉄粉又は鉄化合物		発泡体の物性			備考
	種類	平均 粒度(μ)	使用量 (重量部)	種類	使用量 (重量部)	種類	使用量 (重量部)	種類	使用量 (重量部)	嵩密度 (g/cm^3)	減圧吸水率 (vol%)	アルカリ抽出量 (mg/cm^3)	
実施例 2	黒曜石 (和田峠産)	8	100	$CaCO_3$	1.5	フレーク状 水酸化ナトリウム	20	鉄粉	1.0	0.195	6.0	6.7	
実施例 3	"	"	"	"	"	"	"	"	3.0	0.175	8.0	5.9	
比較例 1	"	"	"	"	"	"	"	—	0	0.216	6.0	9.5	
実施例 4	"	"	"	"	"	"	"	酸化 第二鉄	1.7	0.190	8.0	6.8	
実施例 5	シラス (鹿兒島産)	7	"	"	"	"	"	"	0.7	0.230	10.1	7.0	
比較例 2	"	7	"	"	"	"	"	—	0	0.250	9.5	10.3	
実施例 6	黒曜石 (和田峠産)	8	"	ドロマイト	1.5	"	"	鉄粉	1.0	0.201	6.5	6.5	
実施例 7	"	"	"	$CaCO_3$	2.0	"	"	"	"	0.190	6.8	6.3	
実施例 8	"	"	"	"	3.5	"	"	"	"	0.210	5.9	6.1	
比較例 3	"	"	"	"	6.0	"	"	"	"	0.260	20.0	5.9	

	天然ガラス質鉱物			発泡剤		水酸化ナトリウム		金属鉄粉又は鉄化合物		発泡体の物性			備考
	種類	平均 粒度(μ)	使用量 (重量部)	種類	使用量 (重量部)	種類	使用量 (重量部)	種類	使用量 (重量部)	嵩密度 (g/cm^3)	減圧吸水率 (%)	アルカリ抽出量 (mg/cm^3)	
比較例 4	黒曜石 (和田峠産)	26	100	$CaCO_3$	1.5	フレーク状 水酸化ナトリウム	20	酸化 第二鉄	1.0	0.348	8.5	15.0	
実施例 9	"	14	100	"	"	"	"	"	"	0.230	9.5	7.5	
実施例 10	"	8	100	"	"	"	23	"	"	0.175	5.0	9.5	
比較例 5	"	"	"	"	"	"	30	"	"	0.150	6.5	2.3	
比較例 6	"	"	"	"	"	"	12	"	"	0.395	8.8	4.2	
実施例 11	"	"	"	"	"	48%水酸化ナ トリウム水溶液	20 (固成分換算)	鉄粉	"	0.201	5.8	6.6	
実施例 12	"	"	"	"	"	"	"	硫酸 第一鉄	"	0.205	8.0	7.5	
実施例 13	"	"	"	"	"	"	"	酸化 第一鉄	"	0.201	7.5	7.1	
比較例 7	"	"	"	—	0	フレーク状 水酸化ナトリウム	20	鉄粉	"	0.450	9.2	10.3	
比較例 8	"	"	"	$CaCO_3$	1.5	"	"	"	"	0.248	4.3	9.8	水道水使用量 12重量部

特許出願人 旭化成工業株式会社